

206363

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
歐洲 1993.5.7. 93303546.1

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

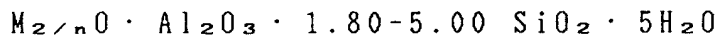
發明範疇

本發明描述一種製造鹼金屬鋁矽酸鹽之方法，尤其是具 P-結構之晶狀鋁矽酸鹽。此種材料可充作清潔劑配方中之組份，藉離子交換作用去除鈣及鎂硬性離子。其亦具有在清潔配方中提供額外優點之其他性質。該鋁矽酸鹽在本發明中稱為沸石 P。

發明背景

雖已知物質 P 可應用于清潔劑配方中(例如歐洲專利申請案 0384070(Unilever))，但需以有經濟效益之方法製造，以切合市場需求。因此，當一種材料之性質適于作為商品時，仍需將製法最佳化以利于大量生產。

P 類沸石包括一系列合成沸石相，其可為正立方結構(亦稱 B 或 Pc)或四角型結構(亦稱 P₁)，但不限于此類形式。P 類沸石之結構及特性示于 Donald W Breck 之：“Zeolite Molecular Sieves”(美國弗羅里達之 Robert E Krieger 在 1974 及 1984 出版)中。P 類沸石之一般氧化物通式係：



M 係 n 價陽離子，在本發明中係鹼金屬，即鋰、鉀、鈉、或銣，鈉及鉀較佳，而一般工業化方法中使用鈉為陽離子。

可使用鈉充作主要陽離子，而含微量其他鹼金屬，以產生特定優點。

EP-A-384,070 揭示一種矽對鋁之莫耳比不超過 1.33 之沸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(2)

石P的方法，其係在由25℃至沸點之溫度及劇烈攪拌下混合鋁酸鈉溶液($\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比由1.4至2.0)與矽酸鈉溶液($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 莫耳比由0.8至3.4)，產生具有下列組成之凝膠：

(2.3-7.5) Na_2O , (1.75-3.5) SiO_2 , Al_2O_3 , (80-450) H_2O 。

該凝膠在高于70℃之溫度下時效化0.5至10小時，形成之晶狀鋁矽酸鈉經洗滌並乾燥。

雖然該法(該凝膠組合物)適于在實驗室生產沸石P，但常無法直接工業化生量。

在某些需要大體積產能之工業用途中(諸如清潔劑)，工業化量產係一系列強制條件，其中大部分係與若反應器小於 2m^3 (即凝膠體積約 1.5m^3)則分批製法不經濟之事實有關。

另一種所有工業方法之必要參數係反應產率。產率可定義為(沸石質量(乾燥者)/試劑質量)比例。因此，由(例如)具下列組成之凝膠：

Na_2O , 2 SiO_2 , Al_2O_3 ,

製得具下式之一般沸石P

4 Na_2O , 2.2 SiO_2 , Al_2O_3 , n H_2O

產率計算方式如下：

$$\begin{aligned} \text{產率} &= (62 + 120 + 102) / (248 + 132 + 102 + n * 18) \\ &= 284 / (482 + 18 * n) \end{aligned}$$

因此，限制因數係凝膠之水含量，即，稀釋度。為達到經

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 ()

濟產率，稀釋度太高時不合理。 n 一般需低於 250。因此，第一個限制因素係凝膠稀釋度，而現在發現當其他條件相同時，產生沸石 P 或沸石 A 或其混合物之決定因素僅有稀釋度。

另一個亦與反應器大小有直接關連之參數係鋁酸鈉與矽酸鈉溶液之混合性及形成之溶液的攪拌性。

混合可定義為添加順序（例如鋁酸鈉添加於大量矽酸鈉中或相反，或同時添加兩反應物於分批式反應器中）及添加速率。添加 1000 公升物質於整體 1000 公升物質中顯然比添加 1 公升物質於整體 1 公升物質中花費較長時間，且已發現就特定凝膠組成而言，視混合及攪拌條件而定，一旦兩液混合完全，則可得到純沸石 P，沸石 P 與沸石 A 之混合物或純沸石 A 中之任一種。其中一個問題是在 1.5m^3 或更大之反應器中無法隨時達到在實驗室中所得之劇烈攪拌，以形成沸石 P 而非沸石 A。因此，第二個限制因素係在大型反應器中所能達到之攪拌效率。

在考慮上述兩種參數下發現，若凝膠體積大於 1.5m^3 ，凝膠之 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比低於 2.1，凝膠稀釋度 n 低於 250 時，無論如何皆無法製得純沸石 P。

現在發現，若同時製得沸石 A 與沸石 P，則沸石 P 之特性（鈣攝取率與鈣鍵結能力）並無法明顯超越沸石 A。XRD 可測得沸石 A 之踪跡。

因此，若需藉混合矽酸鈉，鋁酸鈉製造品質良好之沸石 P，則製法必要特性之一係不產生沸石 A。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

冰

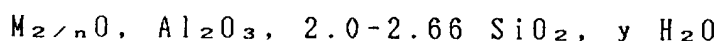
五、發明說明 (4)

因此，需要一種可在大於 1.5m^3 反應器中製造品質良好之沸石 P 的方法。

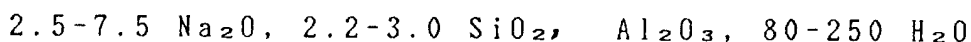
本發明提出一種製造 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比小於 2.66 之晶狀 P-沸石的方法。

發明通論

本發明之目的係提出一種製造具下列氧化物通式之 P 型沸石鹼金屬鋁矽酸鹽之方法



y 係水含量，其係混合矽酸鈉，鋁酸鈉及氫氧化鈉，產生具下列通式且體積大於 1.5m^3 之凝膠：



其不產生 XRD 可偵測之沸石 A 且不添加沸石 P，最後濾出該產物並乾燥。

一般方法

使用下列方法定性本發明方法所製之沸石-P材料。

- i. 平均粒徑 (APS)：使用 Malvern Instruments, England 之 Malvern Mastersizer (商標測定平均粒徑 (微米)，且以 d_{50} 表示，即有 50 重量 % 之顆粒直徑小於所示直徑。在適當特性中亦使用 d_{80} 及 d_{90} 。在測量粒徑前，薄層狀 (約 1.5 mm) 試樣先在 110°C 風爐中乾燥 2 小時。
- ii. 鈣攝取率 (CUR)：由洗液去除 Ca^{++} 離子之速率係清潔劑增滲劑之重要特性。在 25°C 溫度及 1.48gdm^{-3} 沸石濃度下，測量使在 0.01M 氯化鈉溶液中之鈣離子濃度

五、發明說明 (5)

由 $2 \times 10^{-3} \text{M}$ 減低至 10^{-5}M 所需時間 (秒)。沸石先以飽和氯化鈉溶液平衡至定重並測量水含量。

iii. 鈣有效鍵結能力 (CEBC)：在背景電解質存在下測量 CEBC，產生在洗液環境下攝取鈣離子之真實指示值。各沸石試樣先以飽和氯化鈉溶液平衡至定重並測量水含量。經平衡之試樣分散於水 (1cm^3) 中使含量為 1g dm^{-3} (乾燥者)，形成之分散液 (1cm^3) 注入由 0.01M NaCl 溶液 (50cm^3) 及 0.05M CaCl_2 (3.923cm^3) 所組成之攪動液中，產生總體積 54.923cm^3 之溶液。此者對應于每升 200mg CaO 之濃度，即恰高於沸石 (Si:Al 比例 1.00) 可攝取之理論最大量 (197mg)。使用 Ca^{2+} 離子選擇性電極測量 Ca^{2+} 離子濃度，在 15 分鐘後取得最終讀數。溫度皆保持 25°C 。由初濃度扣除所測之 Ca^{2+} 離子濃度，產生沸石試樣之有效鈣鍵結能力，以 mg CaO/g 沸石表示。

iv. 吸油性 (OA)：以 ASTM 刮勻揉摩法測量 (美國試驗材料標準 D281)。試驗原理係在平滑表面上以刮勻揉摩混合亞麻籽油與微粒沸石，直至形成凝固油灰狀之糊漿，其不因刮勻之割而破碎或分離。所用油重置入下式中：

測量產物之吸油性時，結晶後所得之經洗滌濾渣僅以薄層形式 (約 2mm) 在室溫乾燥至固體含量至少 78 重量%，一般在 2-3 日可達該標準。

v. 沸石形式，使用 XRD 方法決定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(6)

發明詳述

茲以下列實例說明本發明，但不構成限制。

實施例1

此例說明攪拌對沸石形成之影響。

使用下述方法製得具有

$4.3 \text{ Na}_2\text{O}$, 2 SiO_2 , Al_2O_3 , $188 \text{ H}_2\text{O}$

莫耳氧化物組成之反應凝膠：

1600g 2M 氫氧化鈉溶液及517g市售鋁酸鈉溶液(20% Na_2O , 20% Al_2O_3)置入聯結有回流冷凝器之5升具擋板燒瓶中。形成之溶液攪拌並加熱至90℃。

431 g 市售矽酸鈉溶液(28.3% SiO_2 , 13.8% Na_2O)以1362g去離子水稀釋。稀釋後之矽酸鹽溶液加熱至75℃並添加於攪動之鋁酸鹽苛性溶液中。形成之反應混合物凝膠在90℃攪拌下反應5小時。濾出該產物，洗滌並乾燥。

第一個試樣之製備條件係攪拌速度500 rpm，以20分鐘添加矽酸鹽溶液于攪動之鋁酸鹽苛性溶液中，該攪拌速度及該添加時間被認定是工業化生產可達之攪拌條件及添加時間。製得沸石A。

使用組成同于第一個試樣之1升凝膠，攪拌速度1200 rpm且添加時間少于5分鐘，製得第二個試樣。產生沸石P。

在2m³容器中使用1.5m³凝膠製得第三個試樣，適當地增加反應物用量，使凝膠組成同于前者(即， $4.3 \text{ Na}_2\text{O}$, 2 SiO_2 , Al_2O_3 , $188 \text{ H}_2\text{O}$)。

五、發明說明 (7)

形成之凝膠在 120 rpm 攪拌，以 20 分鐘添加矽酸鹽溶液于攪動之酸鹽苛性溶液中。產生沸石 A。

因此證明產生沸石 A 或沸石 P 之機率僅與添加時間及攪拌速度有關。因為工業化量產（凝膠多高 1.5m^3 ）時無法始終保持實驗室（2 升）生產沸石 P 時所需之條件（2 升），故需尋找可工業化量產沸石 P 之凝膠組成。

實施例 2

在例 1 所揭示之 5 升貝擋板燒瓶中製造不同試樣，攪拌速度 500 rpm 且以 20 分鐘添加矽酸鹽溶液于攪動鋁酸鹽苛性溶液中。

結果列于下表 1 中，其列出凝膠莫耳組成及所得之沸石種類與生產方法之產率。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

錄

五、發明說明 (8)

表 1

試 樣	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	H ₂ O	沸石種類	產 率 (%)
1	2.1	1	4.4	188	A+P	7.5
2	2.1	1	4.1	125	A+ 微 量 P	10.5
3	2.1	1	3.8	100	A	12.4
4	2.2	1	4.4	188	P	7.5
5	2.2	1	4.1	125	P	10.5
6	2.2	1	3.4	75	A	16
7	2.4	1	4.4	188	P	7.4
8	2.4	1	4.4	150	P	9.0
9	2.4	1	4.1	125	P	10.4
10	2.4	1	3.8	100	P	12.3
11	2.4	1	3.4	75	P+A	15.9
12	2.7	1	4.4	188	P	7.5
13	2.7	1	4.4	150	P	10.6
14	2.7	1	3.8	100	P	12.5

顯然使用工業化量產時常用之攪拌及添加條件時，無法由SiO₂/Al₂O₃莫耳比2.1之凝膠組合物製得純沸石P。而在特定SiO₂/Al₂O₃凝膠莫耳比下，稀釋度愈高，愈易生產沸石P。

雖然如此，其仍不足以產生沸石P，該沸石需具良好特

五、發明說明 (9)

性，尤其是鈣攝取率 (CUR, 秒)，鈣有效鍵結能力 (CEBC, mg/g)，吸油性 (OA, g油/100g沸石)。所製之沸石特性與其平均粒徑 (μm) 及 SiO_2/Al_2O_3 莫耳比列於下表 2 中。

表 2

試 樣	SiO_2/Al_2O_3	APS	CUR	CEBC	OA
1	2.07	5	80	145	70
2	2.07	6	107	135	65
3	2.07	7	>200	130	60
4	2.10	0.9	8	160	90
5	2.10	1.0	10	158	89
6	2.10	6	>200	135	60
7	2.15	0.85	7	160	92
8	2.15	0.90	6	159	89
9	2.15	1.0	8	160	88
10	2.15	1.2	11	157	85
11	2.15	5	120	140	68
12	2.25	0.90	7	158	89
13	2.25	0.95	8	156	91
14	2.25	0.90	7	155	90

由實例 1 及 11 發現即使產生沸石 P，微量沸石 A 仍會大幅降低所得沸石 P 之特性。故欲得到品質良好之沸石 P，

五、發明說明 (10)

需不產生 XRD 可偵測之沸石 A 。

實施例 3

此例說明可使用分批法工業化生產沸石 P 。

使用實例 1 第 3 個試樣之方法製得具下列組成之 1.5m^3

凝膠：

$4.5\text{ Na}_2\text{O}$, 2.4 SiO_2 , Al_2O_3 , $188\text{ H}_2\text{O}$

得到純沸石 P 。

使用實例 1 第三個試樣之方法製得具相同組成之 20m^3 凝膠，其中反應物適量增加。製得純沸石 P 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

公告本

296363

85 22

申請日期	83. 06. 28.
案 號	83105851
類 別	C01B39/02, 33/36

A4

C4

(85年2月修正頁)

Int. Cl⁶

(以上各欄由本局填註)

296363

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	製造P型沸石鹼金屬鋁矽酸鹽之方法
	英 文	PROCESS FOR MANUFACTURING AN ALKALI METAL ALUMINOSILICATE OF ZEOLITE P TYPE
二、發明 創作人	姓 名	亞伯拉罕·艾拉亞
	國 籍	英國
	住、居所	英國摩西賽德省威拉爾市貝賓頓區 菲亞爾克羅斯53號
三、申請人	姓 名 (名稱)	英商約瑟夫·克羅斯菲德及子孫公司
	國 籍	英國
	住、居所 (事務所)	英國華林頓省銀行碼頭市
	代 表 人 姓 名	迪夏德·拉仁

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

製造P型沸石鹼金屬鋁矽酸鹽之方法

本發明混合矽酸鈉，鋁酸鈉及氫氧化鈉，製得通式

$2.5-7.5 \text{ Na}_2\text{O}$ ， $2.2-3.0 \text{ SiO}_2$ ， Al_2O_3 ， 80-250

H_2O

且體積大於 1.5m^3 之凝膠，其不產生 XRD 可偵測之沸石 A 且不添加沸石 P，最後過濾產物、洗滌並乾燥。因此，可工業化生產氫化物通式 $\text{M}_{2/n}\text{O}$ ， Al_2O_3 ， $2.0-2.66 \text{ SiO}_2$ ， $y \text{ H}_2\text{O}$ 之沸石 P 型鹼金屬鋁矽酸鹽。

英文發明摘要 (發明之名稱：

"PROCESS FOR MANUFACTURING AN ALKALI METAL ALUMINOSILICATE OF ZEOLITE P TYPE"

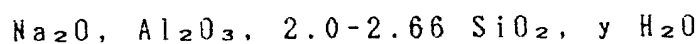
Sodium silicate, sodium aluminate and sodium hydroxide are mixed together to produce a gel having the general formula:

$2.5-7.5 \text{ Na}_2\text{O}$ ， $2.2-3.0 \text{ SiO}_2$ ， Al_2O_3 ，80-250 H_2O

and a volume of more than 1.5m^3 , no XRD detectable zeolite A being produced and no zeolite P being added, the product being eventually filtered washed and dried. It is thus possible to produce on an industrial scale an alkali metal aluminosilicate of zeolite P type having the oxide formula $\text{M}_{2/n}\text{O}$ ， Al_2O_3 ， $2.0-2.66 \text{ SiO}_2$ ， $y \text{ H}_2\text{O}$.

六、申請專利範圍

1. 一種製造具下列氧化物通式之P型沸石鹼金屬鋁矽酸鹽之方法



y 係水含量，該中矽酸鈉，鋁酸鈉及氫氧化鈉共同混合以產製具下列通式且體積大於 1.5m^3 之凝膠：



其不產生XRD (X-射線繞射)可偵測之沸石A 且不添加沸石P，最後濾出該產物並乾燥。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線